



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/10, 18/75, 18/76, 18/72	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/24486 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Mai 1999 (20.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07094 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1998 (06.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 49 834.5 11. November 1997 (11.11.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÜBENER, Achim [DE/DE]; Alter Postweg 87, D-21220 Seevetal (DE). HENKE, Günter [DE/DE]; Espenstrasse 34, D-41470 Neuss (DE). BAUER, Andreas [DE/DE]; Nordstrasse 50, D-40477 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, PL, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: POLYURETHANE BINDING AGENTS HAVING A LOW CONTENT OF HIGHLY VOLATILE MONOMERS (54) Bezeichnung: POLYURETHANBINDEMITTEL MIT EINEM NIEDRIGEN GEHALT AN LEICHTFLÜCHTIGEN MONOMEREN (57) Abstract The invention relates to low viscosity, weak migrating polyurethane binding agents lacking highly volatile monomers which carry isocyanate groups. The invention also relates to a method for producing such polyurethane binding agents and their application for coating, especially for gluing, objects. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft niedrigviskose, migratarne Polyurethanbindemittel, die arm an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren sind. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung solcher Polyurethanbindemittel sowie deren Verwendung zur Beschichtung, insbesondere zur Verklebung, von Gegenständen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

**Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt
an leichtflüchtigen Monomeren**

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyurethanbindemittel, Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, das trotz seiner niedrigen Viskosität nur einen geringen Gehalt an leichtflüchtigen Restmonomeren aufweist und im wesentlichen keine Migrate bildet.

15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen (NCO-Gruppen) tragenden Polyurethanbindemittels bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponentenklebstoffen, beispielsweise zur Verklebung von bahnförmigen Materialien aus Papier, Kunststoff oder Aluminium, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, Beschichtungen, 20 insbesondere Laken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern.

Polyurethan-Präpolymere mit Isocyanat-Endgruppen sind seit langem bekannt. Sie können mit geeigneten Härtern - meist polyfunktionellen Alkoholen - in einfacher Weise zu hochmolekularen Stoffen kettenverlängert oder vernetzt werden. 25 Polyurethan-Präpolymere haben auf vielen Anwendungsgebieten Bedeutung erlangt, so bei der Herstellung von Klebstoffen, Beschichtungen, Gießharzen und Formkörpern.

Um Polyurethan-Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen zu erhalten, ist es 30 üblich, polyfunktionelle Alkohole mit einem Überschuß an Polyisocyanaten, in der Regel wenigstens überwiegend Diisocyanate, zur Reaktion zu bringen. Hierbei läßt sich das Molekulargewicht wenigstens näherungsweise über das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen steuern. Während ein Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1 oder nahe 1 : 1 zu in der Regel hohen 35 Molekulargewichten führt, wird beispielsweise bei einem Verhältnis von etwa 2 : 1

bei der Verwendung von Diisocyanaten im statistischen Mittel an jede OH-Gruppe ein Diisocyanatmolekül angehängt, so daß es im Verlauf der Reaktion im Idealfall nicht zu Oligomerbildung bzw. Kettenverlängerung kommt.

5 In der Praxis lassen sich solche Kettenverlängerungsreaktionen allerdings nicht unterbinden, was dazu führt, daß am Ende der Umsetzung, unabhängig von der Reaktionszeit, eine gewisse Menge der im Überschuß eingesetzten Komponente übrig bleibt. Wird als Überschußkomponente beispielsweise Diisocyanat eingesetzt, so verbleibt ein in der Regel nicht unerheblicher Anteil dieser Komponente aufgrund
10 des dargestellten Sachverhalts im Reaktionsgemisch.

Besonders störend wirkt sich ein Gehalt an solchen Substanzen dann aus, wenn es sich um leicht flüchtige Diisocyanate handelt. Die Dämpfe dieser Diisocyanate sind häufig gesundheitsschädlich, und die Anwendung von Produkten mit einem hohen
15 Gehalt an solchen leichtflüchtigen Diisocyanaten erfordert seitens des Anwenders aufwendige Maßnahmen zum Schutz der das Produkt verarbeitenden Personen, insbesondere aufwendige Maßnahmen zur Reinhaltung der Atemluft.

Da Schutz- und Reinigungsmaßnahmen in der Regel mit hohen finanziellen
20 Investitionen oder Kosten verbunden sind, besteht seitens der Anwender ein Bedürfnis nach Produkten, die einen, in Abhängigkeit vom verwendeten Isocyanat, möglichst niedrigen Anteil an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweisen.

Unter "leichtflüchtig" werden im Rahmen des vorliegenden Textes solche
25 Substanzen verstanden, die bei etwa 30°C einen Dampfdruck von mehr als etwa 0,0007 mmHg oder einen Siedepunkt von weniger als etwa 190°C (70 mPa) aufweisen.

Setzt man anstatt der leichtflüchtigen Diisocyanate schwerflüchtige Diisocyanate
30 ein, insbesondere die weit verbreiteten bicyclischen Diisocyanate, beispielsweise

Diphenylmethandiisocyanate, so erhält man in der Regel Polyurethanbindemittel mit einer Viskosität, die üblicherweise außerhalb des für einfache Verarbeitungsmethoden brauchbaren Bereichs liegt. In diesen Fällen kann die Viskosität der Polyurethan-Präpolymere durch Zugabe geeigneter Lösemittel abgesenkt werden, was aber der meist geforderten Lösemittelfreiheit widerspricht. Eine weitere Möglichkeit zur Absenkung der Viskosität unter Vermeidung von Lösemitteln besteht in der Zugabe eines Überschusses an monomeren Polyisocyanaten, die im Rahmen eines späteren Härtungsvorgangs (nach der Zugabe eines Härters oder durch Härten unter Feuchtigkeitseinfluß) mit in die Beschichtung oder Verklebung eingebaut werden (Reaktivverdünner).

Während sich die Viskosität der Polyurethan-Präpolymeren auf diese Weise tatsächlich absenken läßt, führt die in der Regel unvollständige Umsetzung des Reaktivverdünners häufig zu einem Gehalt der Verklebung bzw. der Beschichtung an freien, monomeren Polyisocyanaten, die beispielsweise innerhalb der Beschichtung oder Verklebung, oder zum Teil auch in die beschichteten oder verklebten Materialien hinein, "wandern" können. Solche Bestandteile einer Beschichtung oder Verklebung werden in Fachkreisen häufig als "Migrate" bezeichnet. Durch Kontakt mit Feuchtigkeit werden die Isocyanatgruppen der Migrate kontinuierlich zu Aminogruppen umgesetzt. Die üblicherweise dadurch entstehenden aromatischen Amine stehen im Verdacht, eine kanzerogene Wirkung zu haben.

Insbesondere im Verpackungsbereich sind Migrate häufig nicht tolerierbar, da eine Wanderung der Migrate durch das Verpackungsmaterial hindurch zu einer Kontamination des verpackten Gutes führen würde und der Verbraucher beim Verbrauch des Gutes zwangsläufig mit den Migraten in Kontakt kommen müßte.

Besonders im Verpackungsbereich, speziell bei Lebensmittelverpackungen, sind solche Migrate daher unerwünscht.

Zur Vermeidung der oben geschilderten Nachteile schlägt die EP-A 0 118 065 vor, Polyurethan-Präpolymere in einem zweistufigen Verfahren herzustellen. Hierbei wird zunächst in einer ersten Stufe ein monocyclisches Diisocyanat mit einem polyfunktionellen Alkohol im Verhältnis OH-Gruppen : Isocyanatgruppen < 1 umgesetzt und anschließend in einem zweiten Schritt ein bicyclisches Diisocyanat mit polyfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH-Gruppen : Isocyanatgruppen < 1 in Anwesenheit des im ersten Schritt hergestellten Präpolymeren zur Reaktion gebracht. In der zweiten Stufe wird dabei ein Verhältnis von OH-Gruppen : Isocyanatgruppen von 0,65 bis 0,8, vorzugsweise 0,7 bis 0,75 vorgeschlagen. Die so erhältlichen Präpolymeren weisen bei hohen Temperaturen (75 °C bzw. 90 °C) immer noch Viskositäten von 2500 mPas bzw. 7150 mPas und 9260 mPas auf.

Die DE-A 34 01 129 betrifft ein Verfahren zur Herstellung gemischter Polyurethan-Präpolymere, bei dem mehrfunktionelle Alkohole zunächst mit der schneller reagierenden Isocyanatgruppe eines asymmetrischen Diisocyanats unter Erhalt der langsamer reagierenden Gruppe umgesetzt werden, und die Umsetzungsprodukte dann mit einem symmetrischen Diisocyanat verbunden werden, dessen gleichreaktive Isocyanatgruppen wiederum schneller reagieren als die langsam reagierenden Gruppen der erstgenannten mehrfunktionellen Isocyanatverbindung. Die beschriebenen Polyurethanpräpolymeren weisen hohe Viskositäten und damit hohe Verarbeitungstemperaturen auf, die ihre Anwendung nur unter solchen Bedingungen zulassen, die hohe Verarbeitungstemperaturen erlauben.

Die EP-A 0 019 120 betrifft ein Verfahren zur Herstellung elastischer, wetterbeständiger Flächengebilde. Hierzu wird ein zweistufiges Verfahren vorgeschlagen, bei dem in einer ersten Stufe Toluylendiisocyanat (TDI) mit mindestens äquimolaren Mengen eines Polyols zur Reaktion gebracht und das erhaltene Reaktionsprodukt anschließend mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und einem Polyol umgesetzt wird. Die so erhältlichen Polyurethanbindemittel sollen dazu in der Lage sein, mit Wasser oder mit Luftfeuchtigkeit auszuhärten. Das

beschriebene Verfahren führt zwar zu Produkten mit einer relativ niedrigen Viskosität, der Gehalt an freiem, leichtflüchtigem Diisocyanat (im vorliegenden Fall TDI) ist jedoch immer noch hoch (0,7 Gew.-%) und läßt sich nur dann verringern, wenn zeit- und energieaufwendige Methoden zur Entfernung von überschüssigem, leichtflüchtigem Diisocyanat, beispielsweise eine Dünnschichtdestillation, angewandt werden.

Häufig werden Verbundfolien in Bereichen mit erhöhter Temperatur, beispielsweise bei der Zubereitung von Lebensmitteln, eingesetzt. Bei mit herkömmlichen Klebstoffen ausgestatteten Verbundstoffen kommt es jedoch oft zu Delaminationserscheinungen im Verklebungsbereich, wenn die Folien Temperaturen ausgesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Lebensmittelzubereitung herrschen.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das eine möglichst geringe Viskosität und einen möglichst geringen Restgehalt von weniger als etwa 1 Gew.-% an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweist, wobei der Restgehalt an leichtflüchtigem Isocyanat im Falle von Toluylendiisocyanat (TDI) bei weniger als etwa 0,1 Gew.-% liegen sollte.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das die Verarbeitung bei einer möglichst geringen Verarbeitungstemperatur erlaubt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das einen möglichst geringen Anteil an "Migraten" aufweist, d.h., einen möglichst geringen Anteil an monomeren Polyisocyanaten aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, mit dem sich Folienverbunde herstellen lassen, die auch bei hohen Temperaturen keine oder nur eine geringe Delaminationsneigung aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich ein Polyurethanbindemittel mit den oben genannten Eigenschaften herstellen läßt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, mindestens enthaltend Komponenten A und B, bei dem

- 5 (a) ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren als Komponente A enthalten ist, wobei das zwei Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-Präpolymere, oder das
- 10 Präpolymere, mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen aufweist, wovon mindestens eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten, und
- 15 (b) ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist, als das Molekulargewicht der in Komponente A enthaltenen Polyurethan-Präpolymeren, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen als die in Komponente A enthaltene Art von Isocyanatgruppen mit geringerer
- 20 Reaktivität, als Komponente B,

enthalten ist.

Unter "niedrigviskos" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Viskosität

25 (gemessen nach Brookfield) verstanden, die bei 50 °C weniger als 5000 mPas beträgt.

Unter dem Begriff "Polyurethanbindemittel" wird im Rahmen des vorliegenden Textes ein Gemisch von jeweils mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden

30 Molekülen verstanden, in dem der Anteil an Molekülen mit einem

Molekulargewicht von mehr als 500 mindestens etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 60 Gew.-% oder etwa 70 Gew.-% beträgt.

Als Komponente A wird ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren eingesetzt, das vorzugsweise durch die Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat erhältlich ist.

Unter einem "Polyurethan-Präpolymeren" wird im Rahmen des vorliegenden Textes eine Verbindung verstanden, wie sie sich beispielsweise aus der Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat ergibt. Der Begriff "Polyurethan-Präpolymere" umfaßt damit sowohl Verbindungen mit relativ niedrigem Molekulargewicht, wie sie beispielsweise aus der Umsetzung eines Polyols mit einem Überschuß an Polyisocyanat entstehen, es werden jedoch auch oligomere oder polymere Verbindungen mit umfaßt. Ebenso vom Begriff "Polyurethan-Präpolymere" umschlossen sind Verbindungen, wie sie z.B. aus der Umsetzung eines 3- oder 4-wertigen Polyols mit einem molaren Überschuß an Diisocyanaten, bezogen auf das Polyol, gebildet werden. In diesem Fall trägt ein Molekül der resultierenden Verbindung mehrere Isocyanatgruppen.

Auf Polymere Verbindungen bezogene Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n).

In der Regel weisen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Polyurethan-Präpolymeren ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 15.000, oder etwa 500 bis etwa 10.000, beispielsweise etwa 5.000, insbesondere jedoch etwa 700 bis etwa 2.500 auf.

Das zwei Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-Präpolymere, oder das Gemisch aus zwei oder mehr Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren, weist mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen auf, wovon mindestens eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten der Isocyanatgruppen. Isocyanatgruppen mit einer vergleichsweise geringeren Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen (im Vergleich zu mindestens einer anderen im Polyurethanbindemittel vorliegenden Isocyanatgruppe) werden im folgenden Text auch als "weniger reaktive Isocyanatgruppen" bezeichnet, die entsprechende Isocyanatgruppe mit einer höheren Reaktivität gegenüber mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen wird auch als "reaktivere Isocyanatgruppe" bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist demnach beispielsweise ein difunktionelles Polyurethan-Präpolymere als Komponente A einsetzbar, das zwei unterschiedlich gebundene Isocyanatgruppen aufweist, wobei eine der Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Isocyanatgruppe. Ein solches Polyurethan-Präpolymere ist beispielsweise aus der Umsetzung eines difunktionellen Alkohols mit zwei unterschiedlichen, beispielsweise difunktionellen, Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen erhältlich, wobei die Umsetzung so durchgeführt wird, daß im Mittel jedes Molekül des difunktionellen Alkohols mit jeweils einem Molekül der unterschiedlichen Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen reagiert.

Es ist ebenso möglich ein tri- oder höherfunktionelles Polyurethan-Präpolymere als Komponente A einzusetzen, wobei ein Molekül des Polyurethan-Präpolymeren beispielsweise eine unterschiedliche Anzahl an weniger reaktiven und reaktiveren Isocyanatgruppen aufweisen kann.

Weiterhin im Rahmen der Erfindung als Komponente A einsetzbar sind Gemische von zwei oder mehr Polyurethan-Präpolymeren. Bei den genannten Gemischen kann es sich um Polyurethan-Präpolymere handeln, bei denen einzelne Moleküle jeweils identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, wobei insgesamt im Gemisch
5 mindestens eine reaktivere und eine weniger reaktive Isocyanatgruppe vorliegen müssen. Es ist ebenso möglich, daß das Gemisch neben Molekülen, die eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, weitere Moleküle enthält, die sowohl eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen als auch eine oder mehrere verschieden gebundene Isocyanatgruppen tragen.

10

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält neben der Komponente A noch ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist, als das Molekulargewicht der in Komponente A enthaltenen Polyurethan-Präpolymeren, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit
15 Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen als die in Komponente A enthaltene, weniger reaktive Art von Isocyanatgruppen.

In der Regel weist Komponente B ein Molekulargewicht von bis zu etwa 1000 auf, wobei Molekulargewichte von bis zu etwa 720 oder weniger, beispielsweise etwa
20 550, 500, 450, 400, oder darunter, bevorzugt sind. Als Komponente B eignen sich beispielsweise niedermolekulare Diisocyanate mit einem Molekulargewicht von bis zu etwa 300 oder die Umsetzungsprodukte di- oder höherfunktioneller Alkohole mit einer mindestens äquimolaren Menge an solchen niedermolekularen Diisocyanaten, bezogen auf die OH-Gruppen des di- oder höherfunktionellen Alkohols. Weiterhin
25 als Komponente B geeignet, sind beispielsweise die Trimerisierungsprodukte difunktioneller Isocyanate, die Isocyanurate.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält mindestens 5 Gew.-% der Komponente B, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel.

30

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel weist vorzugsweise einen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, von weniger als 2 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-% oder bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf. Diese Grenzen gelten insbesondere für leicht-flüchtige Isocyanatverbindungen, die nur ein
5 beschränktes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung beschäftigte Personen aufweisen, beispielsweise für Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Tetramethylxylyldiisocyanat (TMXDI) oder Cyclohexandiisocyanat. Bei bestimmten leicht-flüchtigen Isocyanatverbindungen, insbesondere solchen, die ein hohes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung
10 beschäftigte Personen aufweisen, beträgt deren Gehalt im erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%. Zu den letztgenannten Isocyanatverbindungen gehört insbesondere Toluyldiisocyanat (TDI). In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyurethanbindemittel einen Gehalt an
15 TDI und HDI von weniger als 0,05 Gew.-% auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel zusätzlich zu den Komponenten A und B als Komponente H ein mindestens trifunktionelles Isocyanat enthalten.

20 Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind beispielsweise die Tri- und Oligomerisierungsprodukte der bereits oben erwähnten Polyisocyanate, wie sie unter Bildung von Isocyanuratrings durch geeignete Umsetzung von Polyisocyanaten, vorzugsweise von Diisocyanaten, erhältlich sind. Werden
25 Oligomerisierungsprodukte eingesetzt, so eignen sich insbesondere diejenigen Oligomerisierungsprodukte mit einem Oligomerisierungsgrad von durchschnittlich etwa 3 bis etwa 5.

Zur Herstellung von Trimeren geeignete Isocyanate sind die bereits oben genannten
30 Diisocyanate, wobei die Trimerisierungsprodukte der Isocyanate HDI, MDI oder

IPDI besonders bevorzugt sind.

Ebenfalls zum Einsatz als Komponente H geeignet sind die polymeren Isocyanate, wie sie beispielsweise als Rückstand im Destillationssumpf bei der Destillation von Diisocyanaten anfallen. Besonders geeignet ist hierbei das polymere MDI, wie es bei
5 der Destillation von MDI aus dem Destillationsrückstand erhältlich ist.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird beispielsweise Desmodur N 3300, Desmodur N 100, das IPDI-trimäre Isocyanurat T 1890
10 (Hersteller: Bayer AG) oder Triphenylmethantriisocyanat eingesetzt werden.

Die Komponente H wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 5 und etwa 25 Gew.-%, beispielsweise etwa 12 bis etwa 20 Gew.-%, eingesetzt.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, bei der

(c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat
20 und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,

und

25 (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,

wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen,
30 als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der

ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das weitere, mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A, zugegeben, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil
5 des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente B darstellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, bei der

10

(e) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,

15 und

(f) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,

20 wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A und der weiteren Polyolkomponente, zugegeben, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente B darstellt.

30

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn bei der Herstellung der Komponente A in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,001 bis weniger als 1, insbesondere 0,005 bis etwa 0,8 beträgt.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das Verhältnis OH : NCO in der zweiten Stufe etwa 0,2 bis 0,6

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,5 bis 0,7, wobei
10 gegebenenfalls die beschriebenen Verhältnisse für die zweite Stufe ebenfalls eingehalten werden können.

Der Begriff "Polyolkomponente" umfaßt im Rahmen des vorliegenden Textes ein einzelnes Polyol oder ein Gemisch von zwei oder mehr Polyolen, die zur
15 Herstellung von Polyurethanen herangezogen werden können. Unter einem Polyol wird ein polyfunktioneller Alkohol verstanden, d.h. eine Verbindung mit mehr als einer OH-Gruppe im Molekül.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A kann eine Vielzahl von
20 Polyolen eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 OH-Gruppen pro Molekül. Die OH-Gruppen können sowohl primär als auch sekundär sein. Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8 und deren höhere Homologen oder Isomeren, wie sie
25 sich für den Fachmann aus einer schrittweisen Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette um jeweils eine CH₂-Gruppe oder unter Einführung von Verzweigungen in die Kohlenstoffkette ergeben. Ebenfalls geeignet sind höherfunktionelle Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie oligomere Ether der genannten Substanzen mit sich selbst oder
30 im Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Ether untereinander.

Weiterhin können als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A die Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden, sogenannte Polyether, eingesetzt werden. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Ferner sind auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, mit den genannten Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen geeignet. Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 200 bis etwa 5.000. Ganz besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 2.500. Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A geeignet sind Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise aus der Polymerisation von Tetrahydrofuran entstehen.

Die Polyether werden in dem Fachmann bekannter Weise durch Umsetzung der Startverbindung mit einem reaktiven Wasserstoffatom mit Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran oder Epichlorhydrin oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, umgesetzt.

Geeignete Startverbindungen sind beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4 oder -1,3 Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4 Trimethylolethan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside, Zucker, Phenol, Isononylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-ethan, Ammoniak, Methylamin, Ethylendiamin, Tetra- oder Hexamethylenamin, Triethanolamin,

Anilin, Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol und Polyphenylpolymethylenpolyamine, wie sie sich durch Anilin-Formaldehydkondensation erhalten lassen, oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

5

Ebenfalls zum Einsatz als Polyolkomponente geeignet sind Polyether, die durch Vinylpolymere modifiziert wurden. Derartige Produkte sind beispielsweise erhältlich, indem Styrol- oder Acrylnitril, oder deren Gemisch, in der Gegenwart von Polyethern polymerisiert werden.

10

Ebenfalls als Polyolkomponente für die Herstellung von Komponente A geeignet, sind Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 10.000. So können beispielsweise Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit Caprolacton entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyesterpolyolen geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

15

Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschluß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure und ihre höhere Homologen mit bis zu 16 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Rahmen der

25

30

Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Neopentylglycol oder Gemische aus zwei oder mehr davon.
5 Besonders geeignete Säuren sind Isophthalsäure oder Adipinsäure oder deren Gemisch.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A eingesetzte Polyole sind beispielsweise
10 Dipropylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, sowie Polyesterpolyole, bevorzugt Polyesterpolyole erhältlich durch Polykondensation von Hexandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol oder Neopentylglycol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon und Isophthalsäure oder Adipinsäure, oder deren Gemische.

15 Polyesterpolyole mit hohem Molekulargewicht umfassen beispielsweise die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Carbonsäuren.
20 Anstatt freier Polycarbonsäuren können (wenn möglich) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch oder beides sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch
25 Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid,
30 Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfett-

säure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

5 Die Polyester können gegebenenfalls einen geringen Anteil an Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls eingesetzt werden.

10 Ebenfalls als Polyolkomponente geeignet sind Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie aus Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol oder deren Gemisch mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyacetale können ebenfalls durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden.

15 Weiterhin als Polyole zur Herstellung der Komponenten A und B geeignet sind Polycarbonate. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon
20 mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder Phosgen, erhalten werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten A geeignet, sind OH-Gruppen tragende Polyacrylate. Diese Polyacrylate sind beispielsweise
25 erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen, wobei der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuß vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind
30 beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure.

Entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

5

Zur Herstellung der Komponenten A wird die entsprechende Polyolkomponente jeweils mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat umgesetzt. Als mindestens difunktionelles Isocyanat kommt sowohl zur Herstellung der Komponente A grundsätzlich jedes Isocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in Frage, in der
10 Regel sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit zwei bis vier Isocyanatgruppen, insbesondere mit zwei Isocyanatgruppen, bevorzugt.

Nachfolgend werden mindestens difunktionelle Isocyanate beschrieben, die als das mindestens difunktionelle Isocyanat zur Herstellung der Komponenten A geeignet
15 sind.

Beispielsweise sind dies: Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie Gemische aus zwei oder mehr davon, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und
20 2,6-Hexahydrotolylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Tolylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-di-isocyanat oder Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate.

25

Ebenso im Sinne der vorliegenden Erfindung als Isocyanate zur Herstellung der Komponente A geeignet sind drei- oder höherwertige Isocyanate, wie sie beispielsweise durch Oligomerisierung von Diisocyanaten erhältlich sind. Beispiele für solche drei- und höherwertigen Polyisocyanate sind die Triisocyanurate von HDI
30 oder IPDI oder deren Gemische oder deren gemischte Triisocyanurate.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Herstellung der Komponente A Diisocyanate eingesetzt, die zwei Isocyanatgruppen mit unterschiedlicher Reaktivität aufweisen. Beispiele für solche Diisocyanate sind 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI). Bei solchen nicht symmetrischen Diisocyanaten reagiert in der Regel eine Isocyanatgruppe deutlich schneller mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, beispielsweise OH-Gruppen, während die verbleibende Isocyanatgruppe vergleichsweise reaktionsträge ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher zur Herstellung der Komponente A ein monocyclisches, nicht-symmetrisches Diisocyanat eingesetzt, das über zwei Isocyanatgruppen der beschriebenen, unterschiedlichen Reaktivität verfügt.

Besonders bevorzugt ist zur Herstellung der Komponente A der Einsatz von 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder einem Gemisch der beiden Isomeren, insbesondere jedoch der Einsatz von reinem 2,4-TDI.

Die Herstellung der Komponente B erfolgt unter Verwendung eines mindestens difunktionellen Isocyanats, das gewährleistet, daß zumindest der Überwiegende Anteil der nach Abschluß der Umsetzung mit der Polyolkomponente verbleibenden Isocyanatgruppen der Komponente B reaktiver ist als der überwiegende Anteil der in Komponente A vorliegenden Isocyanatgruppen. Vorzugsweise werden zur Herstellung der Komponente B difunktionelle Isocyanate eingesetzt, deren Isocyanatgruppen eine weitgehend identische Reaktivität aufweisen. Insbesondere sind dies die symmetrischen Isocyanate, wobei die symmetrischen, aromatischen difunktionellen Isocyanate bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt zur Herstellung der Komponente B sind die bicyclischen, aromatischen, symmetrischen Diisocyanate der Diphenylmethanreihe, insbesondere MDI.

Ein Polyurethanbindemittel mit den erfindungsgemäßen Vorteilen kann prinzipiell

auf beliebige Weise hergestellt werden. Als besonders vorteilhaft haben sich jedoch zwei Verfahren erwiesen, die nachfolgend beschrieben werden.

Es ist beispielsweise möglich, das Polyurethanbindemittel direkt durch die
5 Herstellung der Komponente A, mit einer nachträglichen Zugabe der Komponente B zu erzeugen.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, die als Komponente B gewünschte Verbindung schon bei der Herstellung der Komponente A einzusetzen und in einem solchen
10 Überschuß zuzugeben, daß der gewünschte Endgehalt an Komponente B erreicht wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, umfassend
15 mindestens zwei Stufen, bei dem

- (g) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymeres hergestellt wird
- 20 und
- (h) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, oder ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente, in Gegenwart des Polyurethan-Präpolymeren umgesetzt wird,

25 wobei der überwiegende Anteil der nach Abschluß der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats und in
30 der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,2 bis etwa 0,6 beträgt.

Als eine weitere Polyolkomponente können prinzipiell alle schon im Rahmen dieses Textes genannten Polyolkomponente eingesetzt werden.

- 5 Es ist vorteilhaft, wenn in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens das Verhältnis OH : NCO weniger als 1 beträgt. Das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform in der ersten Stufe etwa 0,4 bis etwa 0,7, insbesondere mehr als 0,5 bis etwa 0,7.
- 10 Die Umsetzung einer Polyolkomponente mit dem mindestens difunktionellen Isocyanat in einer ersten Stufe kann in jeder dem Fachmann bekannten Weise nach den allgemeinen Regeln der Polyurethanherstellung erfolgen. Die Umsetzung kann beispielsweise in Gegenwart von Lösemitteln erfolgen. Als Lösemittel sind grundsätzlich alle üblicherweise in der Polyurethanchemie benutzten Lösemittel
- 15 verwendbar, insbesondere Ester, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Lösemittel sind Methylenchlorid, Trichlorethylen, Toluol, Xylol, Butylacetat, Amylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon, Methoxybutylacetat, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dichlorbenzol, Diethylketon, Di-isobutylketon, Dioxan, Ethylacetat,
- 20 Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Ethylenglykolmonoethylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Glykoldiacetat, Heptan, Hexan, Isobutylacetat, Isooctan, Isopropylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorethylen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Lösemittel.
- 25 Wenn die Reaktionskomponenten selbst flüssig sind oder wenigstens eine oder mehrere der Reaktionskomponenten eine Lösung oder Dispersion weiterer, nicht ausreichend flüssiger Reaktionskomponenten bilden, so kann auf den Einsatz von Lösemitteln ganz verzichtet werden. Eine solche lösemittelfreie Reaktion ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Zur Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polyol, gegebenenfalls zusammen mit einem geeigneten Lösemittel, in einem geeigneten Gefäß vorgelegt und gemischt. Anschließend erfolgt unter Fortführung des Mischens die Zugabe des mindestens difunktionellen Isocyanats. Zur
5 Beschleunigung der Reaktion wird üblicherweise die Temperatur erhöht. In der Regel wird auf etwa 40 bis etwa 80°C temperiert. Die einsetzende, exotherme Reaktion sorgt anschließend für ein Ansteigen der Temperatur. Die Temperatur des Ansatzes wird bei etwa 70 bis etwa 110°C beispielsweise bei etwa 85 bis 95°C oder insbesondere bei etwa 75 bis etwa 85°C gehalten, gegebenenfalls erfolgt die
10 Einstellung der Temperatur durch geeignete äußere Maßnahmen, beispielsweise Heizen oder Kühlen.

Gegebenenfalls können zur Beschleunigung der Reaktion in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren zum Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Bevorzugt ist die
15 Zugabe von Dibutylzinndilaurat oder Diazabicyclooctan (DABCO). Wenn ein Katalysatoreinsatz gewünscht ist, wird der Katalysator in der Regel in eine Menge von etwa 0,005 Gew.-% oder etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz, dem Reaktionsgemisch zugegeben.

20 Die Reaktionsdauer für die erste Stufe hängt von der eingesetzten Polyolkomponente, vom eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat, von der Reaktionstemperatur sowie vom gegebenenfalls vorhandenen Katalysator ab. Üblicherweise beträgt die Gesamtreaktionsdauer etwa 30 Minuten bis etwa 20 Stunden.

25 Vorzugsweise wird als das mindestens difunktionelle Isocyanat in der ersten Stufe Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat (MDI_{H12}) oder Toluylendiisocyanat (TDI) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

30 Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im

Gemisch mit der in der ersten Stufe erhaltenen Komponente A mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit einer weiteren Polyolkomponente umgesetzt. Als Bestandteil der weiteren Polyolkomponente kann dabei jedes Polyol aus der Gruppe der im Laufe dieses Textes oben stehend aufgezählten Polyole oder
5 ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Polyolkomponente ein Polypropylenglycol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, oder ein Polyesterpolyol mit mindestens einem hohen, insbesondere einem überwiegenden Anteil an aliphatischen Dicarbonsäuren, oder
10 ein Gemisch dieser Polyole eingesetzt.

Als mindestens difunktionelles Isocyanat wird in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens ein Polyisocyanat eingesetzt, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als die Mehrzahl der sich im
15 Präpolymeren befindlichen Isocyanatgruppen. Das heißt, es können im Präpolymeren durchaus noch reaktive Isocyanatgruppen vorliegen, die vom ursprünglich zur Herstellung des Präpolymeren A eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat stammen, erfindungswesentlich ist in diesem Zusammenhang lediglich, daß der überwiegende Anteil der im Präpolymeren A
20 befindlichen Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität aufweist als die Isocyanatgruppen des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats, das in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugegeben wird.

Als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat wird vorzugsweise ein
25 bicyclisches, aromatisches, symmetrisches Diisocyanat eingesetzt. Zu den bicyclischen Isocyanaten gehören beispielsweise die Diisocyanate der Diphenylmethan-Reihe, insbesondere das 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Unter den genannten Diisocyanaten ist der Einsatz von Diphenylmethandiisocyanat,
30 insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, als das weitere mindestens

difunktionelle Isocyanat im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt.

Das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat wird in der zweiten Stufe in einer
5 Menge von etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 95 Gew.-%
und insbesondere in einer Menge von etwa 40 bis etwa 90 Gew.-%, bezogen auf die
Gesamtmenge der eingesetzten Polyisocyanate in allen Stufen des
erfindungsgemäßen Verfahrens, eingesetzt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt in der zweiten Stufe das Verhältnis
OH : NCO etwa 0,2 bis etwa 0,6, insbesondere bis etwa 0,5. Hierunter ist das
Verhältnis OH : NCO der in der zweiten Stufe zugesetzten Komponenten zu
verstehen, aus dem Präpolymeren A stammende Isocyanatgruppen bleiben hier
unberücksichtigt.

15 Ein Polyurethanbindemittel mit den erfindungsgemäßen Vorteilen läßt sich jedoch
ebenso durch Mischen einzelner Komponenten C, D und E herstellen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines
20 niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels mit einem
niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren,
umfassend das Mischen von drei Komponenten C, D und E, bei dem

- 25 (i) als Komponente C ein Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-
Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit
einem mindestens difunktionellen Isocyanat,
- (j) als Komponente D ein weiteres Isocyanatgruppen tragendes
Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer
Polyolkomponente mit einem weiteren mindestens difunktionellen
30 Isocyanat, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber

mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C

und

- (g) als Komponente E ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C,

eingesetzt wird, wobei die Menge der Komponente E so bemessen wird, daß nach Abschluß des Mischungsvorgangs und nach Beendigung aller zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-% an Komponente E im Polyurethanbindemittel vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel und die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanbindemittel weisen vorzugsweise eine Viskosität von weniger als 5000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C) auf.

Unter "allen zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reaktionen von Isocyanatgruppen mit funktionellen Gruppen verstanden, die gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Insbesondere, wenn beispielsweise die Komponenten C oder D, oder C und D, noch freie OH-Gruppen aufweisen, führt die Zugabe der Komponente E in der Regel zu einer Reaktion der Isocyanatgruppen der Komponente E mit den freien OH-Gruppen. Daraus resultiert eine Verminderung des Gehalts an Komponente E. Demnach muß, wenn Reaktionen zu erwarten sind, die zu einer Verminderung des Anteils an Komponente E führen können, die Komponente E in einer solchen Menge zugegeben werden, daß nach Anschluß aller

dieser Reaktionen die geforderte Mindestmenge an Komponente E im Polyurethanbindemittel vorliegt.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten C und D im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens können alle oben beschriebenen Polyole und Gemische aus zwei oder mehr der genannten Polyole, eingesetzt werden. Insbesondere die Polyolkomponenten, die zur Herstellung der Komponente A im Rahmen dieses Textes als besonders geeignet genannt wurden, werden vorzugsweise auch im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt.

10

Für das als Komponente E einzusetzende, mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C, gelten die Ausführungen zur Komponente B analog.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann im Anschluß an die bereits beschriebenen beiden Stufen noch ein weiteres, mindestens trifunktionelles Isocyanat als Komponente H zugegeben werden. Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind die bereits weiter oben beschriebenen Polyisocyanate mit mindestens drei NCO-Gruppen bzw. die Tri- und Polymerisierungsprodukte der oben angegebenen difunktionellen Isocyanate.

20

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel und die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanbindemittel zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie einen äußerst geringen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren aufweisen, der weniger als 2 Gew.-%, oder weniger als 1 Gew.-%, weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als etwa 0,1 Gew.-% beträgt. Es ist dabei besonders hervorzuheben, daß das erfindungsgemäße Verfahren ohne separate Verfahrensschritte zur Entfernung leicht-flüchtiger Diisocyanatkomponenten auskommt.

30

Ein weiterer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanbindemittel liegt darin begründet, daß sie eine Viskosität aufweisen, die in einem zur Verarbeitung sehr günstigen Bereich liegt. Die Viskosität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanbindemittel beträgt
5 insbesondere weniger als 5000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C).

Die erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel eignen sich in Substanz oder als
10 Lösung in organischen Lösemitteln, beispielsweise in Lösemitteln wie sie vorstehend beschrieben wurden, zum Beschichten von Gegenständen, insbesondere zum Verkleben von Gegenständen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen
15 Polyurethanbindemittels oder eines Polyurethanbindemittels, das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponentenklebstoffen, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern, sowie zur Beschichtung und insbesondere Verklebung von Gegenständen, insbesondere
20 zur Verklebung von Folien und zur Herstellung von Folienverbundwerkstoffen.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel bzw. das nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyurethanbindemittel wird insbesondere zur Verkleben von Kunststoffen und besonders bevorzugt zum
25 Kaschieren von Kunststofffolien, von mit Metall oder mit Metalloxiden bedampften Kunststofffolien, sowie von Metallfolien, insbesondere von Aluminiumfolien, eingesetzt.

Die Aushärtung, d.h. die Vernetzung der einzelnen Polyurethanbindemittelmoleküle
30 über die freien Isocyanatgruppen, kann ohne Zugabe von Härter lediglich durch

Luftfeuchtigkeit bewirkt werden. Es ist jedoch bevorzugt, wenn als Härter polyfunktionelle Vernetzer, beispielsweise Amine oder insbesondere polyfunktionelle Alkohole, zugegeben werden (Zwei-Komponenten-Systeme).

5 Mit den erfindungsgemäß hergestellten Produkten hergestellte Folienverbunde zeigen hohe Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln. Dies ist auf den verminderten Anteil migrationsfähiger, niedermolekularer Produkte in den Polyurethanbindemitteln zurückzuführen. Eine vorteilhafte Verarbeitungstemperatur für die erfindungsgemäß hergestellten Klebstoffe liegt bei derartigen Verfahren
10 zwischen etwa 30 und etwa 90°C.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Klebstoff, enthaltend zwei Komponenten F und G, wobei

- 15 (i) ein erfindungsgemäßes Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel oder ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, als Komponente F,
und
20 (j) eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2.500, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, als Komponente G,
25 eingesetzt wird.

Als Komponente F ist damit ein beliebiges, erfindungsgemäßes Polyurethanbindemittel einsetzbar, wie es im Rahmen des vorstehenden Textes
30 beschrieben ist.

Als Komponente G wird vorzugsweise eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2.500, oder ein Gemisch aus zwei
5 oder mehr solcher Verbindungen, eingesetzt. Als mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähige funktionellen Gruppen eignen sich insbesondere Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen, wobei Verbindungen, die in Komponente G einsetzbar sind, Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen jeweils ausschließlich, oder im Gemisch
10 aufweisen können.

Die Funktionalität der in Komponente G einsetzbaren Verbindungen beträgt in der Regel mindestens etwa zwei. Vorzugsweise weist Komponente G einen Anteil an höherfunktionellen Verbindungen, beispielsweise mit einer Funktionalität von drei,
15 vier oder mehr, auf. Die gesamte (durchschnittliche) Funktionalität der Komponente G beträgt beispielsweise etwa zwei (z.B. wenn nur difunktionelle Verbindungen als Komponente G eingesetzt werden), oder mehr, beispielsweise etwa 2,1, 2,2, 2,5, 2,7, oder 3. Gegebenenfalls kann Komponente G eine noch höhere Funktionalität aufweisen, beispielsweise etwa 4 oder mehr.

20 Vorzugsweise enthält Komponente G ein mindestens zwei OH-Gruppen tragendes Polyol. Zum Einsatz in Komponente G sind alle im Rahmen des vorliegenden Textes erwähnten Polyole geeignet, sofern sie das einschränkende Kriterium der Obergrenze des Molekulargewichts erfüllen.

25 Komponente G wird in der Regel in einer Menge eingesetzt, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente F zu mit Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen in Komponente G etwa 5:1 bis etwa 1:1, insbesondere etwa 2:1 bis etwa 1:1 beträgt.

30 Der erfindungsgemäße Klebstoff weist in der Regel eine Viskosität von etwa 250 bis

etwa 10.000 mPas, insbesondere etwa 500 bis etwa 8.000 oder bis etwa 5.000 mPas (Brookfield RVT DVII, Spindel 27, 20 Upm, 40°C) auf.

Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäße Klebstoff noch Zusatzstoffe enthalten.

5 Die Zusatzstoffe können am gesamten Klebstoff einen Anteil von bis zu etwa 30 Gew.-% aufweisen.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Zusatzstoffen zählen beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe,
10 Photostabilisatoren oder Füllstoffe.

Als Weichmacher werden beispielsweise Weichmacher auf Basis von Phthalsäure eingesetzt, insbesondere Dialkylphthalate, wobei als Weichmacher Phthalsäureester bevorzugt sind, die mit einem etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen aufweisenden,
15 linearen Alkanol verestert wurden. Besonders bevorzugt ist hierbei das Dioctylphthalat.

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind Benzoatweichmacher, beispielsweise Sucrosebenzoat, Diethylenglykoldibenzoat und/oder Diethylenglykolbenzoat, bei
20 dem etwa 50 bis etwa 95% aller Hydroxylgruppen verestert worden sind, Phosphat-Weichmacher, beispielsweise t-Butylphenyldiphenylphosphat, Polyethylenglykole und deren Derivate, beispielsweise Diphenylether von Poly(ethylenglykol), flüssige Harzderivate, beispielsweise der Methylester von hydriertem Harz, pflanzliche und tierische Öle, beispielsweise Glycerinester von Fettsäuren und deren
25 Polymerisationsprodukte.

Zu den im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien, zählen gehinderte Phenole hohen Molekulargewichts (M_n), polyfunktionelle Phenole und schwefel- und phosphorhaltige Phenole. Im Rahmen
30 der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbare Phenole sind beispielsweise 1,3,5-

Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; Pentaerythritetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; n-Octa-decyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; 4,4-Methylenbis(2,6-di-tert-butyl-phenol); 4,4-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tert-butylphenol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octylthio)-1,3,5-triazin; Di-n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate; 2-(n-Octylthio)ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat; und Sorbithexa[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat].

Als Photostabilisatoren sind beispielsweise diejenigen geeignet, die unter dem Namen Thinuvin® (Hersteller: Ciba Geigy) im Handel erhältlich sind.

Weitere Zusatzstoffe können in die erfindungsgemäßen Klebstoffe mitaufgenommen werden um bestimmte Eigenschaften zu variieren. Darunter können beispielsweise Farbstoffe wie Titandioxid, Füllstoffe wie Talkum, Ton und dergleichen sein. Gegebenenfalls können in den erfindungsgemäßen Klebstoffen geringe Mengen an thermoplastischen Polymeren oder Copolymeren vorliegen, beispielsweise Ethylenvinylacetat (EVA), Ethylenacrylsäure, Ethylenmethacrylat und Ethylen-n-butylacrylatcopolymere, die dem Klebstoff gegebenenfalls zusätzliche Flexibilität, Zähigkeit und Stärke verleihen. Es ist ebenfalls möglich, und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, bestimmte hydrophile Polymere zuzugeben, beispielsweise Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethyloxazoline oder Stärke oder Celluloseester, insbesondere die Acetate mit einem Substitutionsgrad von weniger als 2,5, welche die Benetzbarkeit der Klebstoffe erhöhen.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert, die jedoch keine beschränkende Wirkung ausüben.

Beispiele

Liste der benutzten Abkürzungen:

5	DPG	=	Dipropylenglykol
	PPG	=	Polypropylenglykol
	TDI	=	Toluylendiisocyanat (2,4-Isomer)
	MDI	=	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
	PE	=	Polyester auf Basis Isophthalsäure/Adipinsäure/Diethylenglykol/ Dipropylenglykol
10	NCO	=	Isocyanatgruppengehalt
	OHZ	=	OH-Zahl
	M	=	Molekulargewicht
	d	=	Tag
15	Verh.	=	Verhältnis
	VH	=	Verbundhaftung
	SNH	=	Siegelnahthaftung
	OPA	=	Orientiertes Polyamid
	PE _{KO88}	=	LLDPE/LDPE-Blend, Dicke: ca. 70µm, Fa. Mildenberger und Willing
20			

Die Beispiele 1 bis 9 wurden nach folgendem Verfahren hergestellt:

25

Die Polyolkomponenten der ersten Stufe wurden vorgelegt und homogen gemischt. Anschließend wurde das Isocyanat hinzugegeben und die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 50°C erhöht. Die Temperatur stieg anschließend durch die exotherme Reaktion zwischen Isocyanatgruppen und OH-Gruppen stark an und
30 wurde nach Erreichen von 90°C durch Kühlen auf dieser Temperatur gehalten.

Die Komponenten für die zweite Stufe wurden zum Reaktionsprodukt der ersten Stufe zugegeben und das Gemisch auf eine Temperatur von 85°C eingestellt. Man ließ eine weitere Stunde rühren.

- 5 In Beispiel 9 werden die erste und zweite Stufe jeweils getrennt hergestellt und die so erhaltenen Produkte nachträglich gemischt.

Beispiels 10, 11 und 12 wurden mit Isophorondiisocyanat (IPDI) als erste Isocyanatkomponente durchgeführt.

10

Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Beispiele 1 bis 12

Beispiel			1	2	3	4	5	6
	OHZ	Aquivalentgew.						
1. Stufe								
TDI			19,0	18,1	17,1	19,6	22,0	17,1
PPG			10	17	12	5	3	12
PPG			8	4	8	10	8	8
DPG			4	2	3	6	8	3
PE			0	0	0	0	0	0
Verh. OH/NCO			0,555	0,556	0,588	0,588	0,588	0,588
Äquivalente NCO			0,218	0,208	0,196	0,2250	0,253	0,196
Äquivalente OH			0,121	0,115	0,116	0,1323	0,149	0,116
Verh. NCO/OH			1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7
End NCO geh			9,9	9,4	8,5	9,6	10,7	8,5
Menge 1. Stufe			41,0	41,1	40,1	40,6	41,0	40,1
2. Stufe								
MDI			38,8	38,3	39,7	38,6	37,1	38,2
PPG			10	10	10	10	10	10
PPG			10	10	10	10	10	15
DPG			0	0	0	0	0	0
PE			10	10	10	10	10	10
Verh. OH/NCO 2. Stufe			0,29	0,294	0,284	0,292	0,303	0,2535
Äquivalente NCO 2. Stufe			0,31	0,306	0,318	0,31	0,297	0,3053
Äquivalente OH 2. Stufe			0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,0774
Additionsverh. NCO/OH 2. St.			3,44	3,40	3,53	3,43	3,29	3,94
Additionsverh. NCO/OH ges.			2,50	2,50	2,50	2,40	2,30	2,60
Menge gesamt			109,8	109,3	109,8	109,2	108,1	108,2
End NCO			12,1	11,8	11,8	12,0	12,1	12,0
Visko 40°C:			9000	9300	5800	9370	14500	4190
Visko 50°C:			3300	3530	2220	3320	4660	1770
%NCO (1d)			11,80%			12%	12,1%	12,2%
MDI			17,00%		16,0%	/	17,1%	16,6%
TDI			0,10%	0,10%	/	0,08%	0,09%	0,1%

Fortsetzung der Tabelle 1

Beispiele			7	8	9/1	9/2	9/3
					Stufe 1	Stufe 2	Abmi-
					separater	separater	schung
					Ansatz	Ansatz	der sep.
							Ansätze
	OHZ	Aquiv.					
1. Stufe							
TDI			21,7	21,7	17,1		
PPG			13,5	13,5	12		
PPG			25,5	25,5	8		
DPG			0	0	3		
PE			26,645	26,645	0		
Verh. OH/NCO			0,714	0,714	0,588		
Aquivalente NCO			0,249	0,249	0,196		
Aquivalente OH			0,178	0,178	0,116		
Verh. NCO/OH			1,4	1,4	1,77		
End NCO			3,4	3,4	8,5		
Menge 1. Stufe			87,3	87,3	40,1		
2. Stufe							
MDI			12,2	33,9		38,2	
PPG			0	0		5	
PPG			0	0		15	
DPG			0,575	0,575		0	
PE			0	0		10	
Verh. OH/NCO 2. Stufe			0,088	0,032			
Aquivalente NCO 2. Stufe			0,098	0,271		0,3058	
Aquivalente OH 2. Stufe			0,009	0,009		0,0774	
Additionsverh. NCO/OH 2. Stufe				31,67		3,95	
Additionsverh. NCO/OH ges.				2,79		3,95	
Menge gesamt			100,1	121,8		68,2	
End NCO			6,7	11,5		14,1	
Visko 40°C:		Visko	20000	3470	103000	1330	4600
Visko 50°C:		Visko	7200	1420	/	/	1770
% NCO (1d)			7,10%	11,10%	9,00%	14,10%	12,40%
MDI			/	/	/	28,00%	18%
TDI			/	/	0,80%	/	0,30%

Fortsetzung der Tabelle 1

Beispiele			10	11	12
	OHZ	Aquivalentgew			
1. Stufe					
IPDI			21,1	19,3	17,1
PPG 400	256	219	10,3	10,64	10,64
PPG 1000	113	497	19,5	7,09	7,09
DPG	836	67	0	2,66	2,66
PE 218	137	410	20,4	0	0
PE 231	110	510	0	0	0
Stanciere TL			0,01	0,075	0,075
Aquivalente NCO			0,1905	0,1741	0,1537
Aquivalente OH			0,1360	0,1024	0,1024
Additionsverhältnis X:1			1,4	1,7	1,5
End NCO			3,2	7,6	5,7
Menge 1. Stufe			71,3	39,7	37,4
2. Stufe					
MDI			28,1	54,6	77,1
PPG 400			0	14,4	20,304
PPG 1000			0	15,2	21,432
DPG			0,45	0	0
PE 218			0	14,9	21,009
Aquivalente NCO 2. Stufe			0,2249	0,4371	0,6164
Aquivalente OH 2. Stufe			0,0067	0,1327	0,1871
Additionsverhältnis NCO/OH 2. Stufe			33,56	3,29	3,30
Additionsverhältnis NCO/OH gesamt			2,91	2,60	2,66
Menge gesamt			99,9	138,9	177,2
End NCO			11,5	11,4	11,4
Visko 40°C:			6000	4910	5600
Visko 50°C:			2800	1960	2120
%NCO (24h):			11,55%	12,20%	12,10%
MDI (Ansatz)			22,70%	20,00%	20,00%
IPDI (Ansatz)			< 1%	< 1%	< 1%

Tabelle 2:

Beispiel			13
	OHZ	Aquivalentgew.	
1. Stufe			
TDI			15,7
PPG400	265	212	9,9
PPG1000	111	506	6,6
PPG2000	55	1020	8,58
DPG	835	67	2,502
Aquivalente NCO			0,1803
Aquivalente OH			0,1054
Additionsverhältnis X:1			1,71
End NCO			7,3
Menge 1. Stufe			43,3
2. Stufe			
MDI			31,9
PPG400			4,104
PPG1000			12,402
PE218			8,208
Aquivalente NCO 2. Stufe			0,2552
Aquivalente OH 2. Stufe			0,0647
Additionsverhältnis NCH OH 2. Stufe			3,95
Additionsverhältnis NCO OH gesamt			2,56
Menge 1. + 2. Stufe			99,9
End NCO			11,2
3. Stufe			
Desmodur 3300			20
Aquivalente NCO 3. Stufe			0,1026
Menge gesamt			119,9
End NCO			12,9
Visk. 40°C			4200mPas
Farbe			klar, gelblich

Tabelle 3: Auswertung der Kaschierversuche mit einem Polyurethanbindemittel gemäß Beispiel 6

Tabelle 3

Verbund- aufbau	Auftrag g/m ²	Bahngeschwin- digkeit m/min.	VH unbedruckt N/15 mm	SNH N/15 mm
OPA/ PE _{KO88}	1,9	100	11,6 PE-Dehnung	52,1 Verbundabriß im Verbund
OPA/ PE _{KO88}	1,5	100	11,7 PE-Dehnung	55,1 Verbundabriß in der Siegelnaht- kante
OPA/ PE _{KO88}	1,1	100	11,1 PE-Dehnung	55,4 Verbundabriß in der Siegelnaht- kante

Migrationstest:

Der Migratgehalt wird folgendermaßen festgestellt (siehe Deutsche Lebensmittel Rundschau, 87., (1991), 280-281):

- 15 Ein verschweißter, mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff hergestellter Folienverbundbeutel wird mit 3%iger Essigsäure gefüllt und bei 70°C für 2h gelagert. Der Beutelinhalt wird anschließend diazotiert, einer Azokupplung mit N-(1-Naphthyl)ethylendiamin unterzogen und an einer C₁₈-Säule aufkonzentriert. Anschließend wird photometrisch die Konzentration an Azofarbstoff bestimmt.

Die Untersuchungsergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Ergebnisse der Migrationstests

5

Migrate (nach Tagen)	Verbundwerkstoff
01.07.97 (4 Tage)	9,7 µg AHCL/100 ml
9,7 µg AHCL/100 ml 07.07.97 (10 Tage)	3,8 µg AHCL/100 ml
11.07.97 (14 Tage)	0,93 µg AHCL/100 ml
21.07.97 (24 Tage)	<0,2 µg AHCL/100 ml

5

Patentansprüche

1. Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen,
10 Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, mindestens enthaltend
Komponenten A und B, bei dem
- (a) ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-
Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei
15 Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren als Komponente
A enthalten ist, wobei das zwei Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-
Präpolymere, oder das Gemisch aus zwei oder mehr Isocyanatgruppen
tragenden Polyurethan-Präpolymeren, mindestens zwei unterschiedlich
gebundene Arten von Isocyanatgruppen aufweist, wovon mindestens
20 eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven
Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten, und
- (b) ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht
geringer ist, als das Molekulargewicht der in Komponente A enthaltenen
25 Polyurethan-Präpolymeren, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere
Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen
aufweisen als die in Komponente A enthaltene Art von
Isocyanatgruppen mit geringerer Reaktivität, als Komponente B,
30 enthalten ist.

2. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 5 Gew.-% der Komponente B, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel, enthalten sind.
- 5 3. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren weniger als 1 Gew.-% beträgt, wobei der Gehalt an Toluylendiisocyanat weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.
- 10 4. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente H ein mindestens trifunktionelles Isocyanat enthalten ist.
- 15 5. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt wird, bei der
 - (c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymeres hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,
 - 20 und,
 - 25 (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen
- 30

aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

6. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das
5 weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A, zugegeben wird, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat Komponente B darstellt.
- 10 7. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt wird, bei der
- (c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat
15 und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen,
- 20 und
- (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,
- 25 wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

8. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A und der weiteren Polyolkomponente, zugegeben wird, wobei der nicht mit OH-Gruppen reagierende Anteil des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats Komponente B darstellt.
9. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO 0,1 bis weniger als 1, insbesondere 0,2 bis 0,6 beträgt.
10. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,5 bis 0,7 beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, umfassend mindestens zwei Stufen, bei dem
- (c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird
- und
- (d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, oder ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente, in Gegenwart des Polyurethan-Präpolymeren umgesetzt wird,

wobei der überwiegende Anteil der nach Abschluß der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats und in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO 0,2 bis 0,6 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,4 bis 0,7 beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als das mindestens difunktionelle Isocyanat in der ersten Stufe Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat (MDI_{H12}) oder Toluylendiisocyanat (TDI) eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat Diphenylmethandiisocyanat (MDI) eingesetzt wird.
15. Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, umfassend das Mischen von drei Komponenten C, D und E, bei dem
 - (c) als Komponente ein Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat,

(d) als Komponente D ein weiteres Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C

und

(g) als Komponente E ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen Molekulargewicht geringer ist als das der Komponenten C und D, und dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente C,

eingesetzt wird, wobei die Menge der Komponente E so bemessen wird, daß nach Abschluß des Mischungsvorgangs und nach Beendigung aller zwischen den Komponenten C, D und E gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-% an Komponente E im Polyurethanbindemittel vorliegen.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanbindemittel eine Viskosität von weniger als 5000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C) aufweist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß in einer dritten Stufe als Komponente H ein mindestens trifunktionelles Isocyanat zugegeben wird.

18. Verwendung eines Polyurethanbindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 17, bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponenten-Klebstoffen, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern, sowie zur Beschichtung und insbesondere Verklebung von Gegenständen, insbesondere zur Verklebung von Folien und zur Herstellung von Folienverbundwerkstoffen.
19. Klebstoff, enthaltend zwei Komponenten F und G, wobei
- (i) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 oder ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 11 bis 17, als Komponente F,
- und
- (j) eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2.500, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, als Komponente G eingesetzt wird.
20. Klebstoff nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente G eine mindestens zwei OH-Gruppen tragendes Polyol eingesetzt wird.

21. Klebstoff nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente G in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente F zu mit Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen 5:1 bis 1:1, insbesondere 2:1 bis 1:1 beträgt.
- 5
22. Klebstoff nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Viskosität von 500 bis 8000 cps (Brookfield RVT DII, Spindel 27, 40°C) aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/76 C08G18/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12 September 1984 see claims 1,2,10; example 1 ---	1-3,5,7, 10-14, 16,18
X	EP 0 150 444 A (HENKEL KGAA) 7 August 1985 see page 10, line 15 - page 11, line 8; claims 1-4,9; example 1 & DE 34 01 129 A cited in the application ---	1-3,5,6, 10-14, 16,18-20
A	US 4 544 763 A (T.NARAYAN) 1 October 1985 see column 2, line 48 - line 51; claim 1; examples 1,2; table I ---	1-3,5, 11,13, 14,16
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 1999

Date of mailing of the international search report

22/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07094

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28 November 1979 see claims 1,3; example 1 -----	1-3,5, 11,13, 14,16,18
A	GB 1 052 041 A (DUNLOP) see page 3, line 24 - line 26; example 1 -----	1-3,5, 13,14,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07094

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 118065	A	12-09-1984	DE 3306559 A	30-08-1984
			JP 59164319 A	17-09-1984
			US 4487910 A	11-12-1984
EP 150444	A	07-08-1985	DE 3401129 A	18-07-1985
			AT 50275 T	15-02-1990
			CA 1255035 A	30-05-1989
			DK 11885 A	15-07-1985
			JP 1921593 C	07-04-1995
			JP 6045667 B	15-06-1994
			JP 60161416 A	23-08-1985
			US 4623709 A	18-11-1986
US 4544763	A	01-10-1985	NONE	
EP 5473	A	28-11-1979	DE 2821001 A	15-11-1979
			JP 54149785 A	24-11-1979
GB 1052041	A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07094

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/76 C08G18/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 118 065 A (HENKEL KGAA) 12. September 1984 siehe Ansprüche 1,2,10; Beispiel 1 ---	1-3,5,7, 10-14, 16,18
X	EP 0 150 444 A (HENKEL KGAA) 7. August 1985 siehe Seite 10, Zeile 15 - Seite 11, Zeile 8; Ansprüche 1-4,9; Beispiel 1 & DE 34 01 129 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-3,5,6, 10-14, 16,18-20
A	US 4 544 763 A (T.NARAYAN) 1. Oktober 1985 siehe Spalte 2, Zeile 48 - Zeile 51; Anspruch 1; Beispiele 1,2; Tabelle I --- -/-	1-3,5, 11,13, 14,16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07094

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 005 473 A (BAYER AG) 28. November 1979 siehe Ansprüche 1,3; Beispiel 1 -----	1-3,5, 11,13, 14,16,18
A	GB 1 052 041 A (DUNLOP) siehe Seite 3, Zeile 24 - Zeile 26; Beispiel 1 -----	1-3,5, 13,14,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07094

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 118065	A	12-09-1984	DE	3306559 A	30-08-1984
			JP	59164319 A	17-09-1984
			US	4487910 A	11-12-1984

EP 150444	A	07-08-1985	DE	3401129 A	18-07-1985
			AT	50275 T	15-02-1990
			CA	1255035 A	30-05-1989
			DK	11885 A	15-07-1985
			JP	1921593 C	07-04-1995
			JP	6045667 B	15-06-1994
			JP	60161416 A	23-08-1985
			US	4623709 A	18-11-1986

US 4544763	A	01-10-1985	KEINE		

EP 5473	A	28-11-1979	DE	2821001 A	15-11-1979
			JP	54149785 A	24-11-1979

GB 1052041	A		KEINE		
